

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-200793

(43)Date of publication of application : 02.09.1991

(51)Int.Cl.

C07F 7/18
 A01N 55/04
 C04B 41/00
 C04B 41/52
 C09K 3/18
 //(A01N 55/04
 A01N 55:00)

(21)Application number : 02-042726

(71)Applicant : DEGUSSA AG

(22)Date of filing : 26.02.1990

(72)Inventor : DESCHLER ULRICH
 LECHNER ULRIKE
 WITZEL MICHAEL

(30)Priority

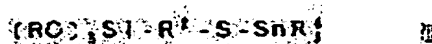
Priority number : 89 3905919 Priority date : 25.02.1989 Priority country : DE

(54) MIXTURE CONTAINING ORGANOSILICON COMPOUND AND INORGANIC MATERIAL AND THEIR USE FOR WATERPROOFING AND ANTIMICROBIAL IMPREGNATION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject mixture suitable for waterproofing and antimicrobial impregnation of inorganic oxide by dissolving and emulsifying alkyltrialkoxysilane and cationic trialkoxysilane.

CONSTITUTION: An organosilicon compound of (A) an alkyltrialkoxysilane of the formula $(RO)_3Si-R^1$ (R is 1-4C alkyl, or 1C, 2C alkyl; R¹ is 1-18C alkyl or 13-18C alkyl), (B) a cationic trialkoxysilane of formula I (2 is 1-3C alkylene or formula II; R³-R⁵ are each 1-18C alkyl; X⁻ is Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, I⁻ or CH₃COO⁻) and/or formula III (R⁶ is 1-6C alkyl, n-butyl, aryl or phenyl) are dissolved in (C) a protic or an aprotic solvent, or a mixture of them, optionally emulsified, to obtain the subject mixture.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-200793

⑬ Int. Cl.⁵

C 07 F 7/18
A 01 N 55/04
C 04 B 41/00

識別記号

Z
K

庁内整理番号

8018-4H
7057-4H
7202-4G※

⑭ 公開 平成3年(1991)9月2日

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全5頁)

⑮ 発明の名称 有機ケイ素化合物含有の混合物、ならびに無機材料の疎水性および
抗微生物性防水加工法

⑯ 特 願 平2-42726

⑰ 出 願 平2(1990)2月26日

優先権主張 ⑱1989年2月25日⑲西ドイツ(DE)⑳P3905919.7

㉑ 発 明 者 ウルリッヒ・デシュラ ドイツ連邦共和国ハナウ9・ビルケンヴェーク 1

㉒ 発 明 者 ウルリケ・レヒナー ドイツ連邦共和国オッフエンバッハ・ラントグラーフエン
リング 33

㉓ 出 願 人 デグツサ・アクチエン ドイツ連邦共和国フランクフルト・アム・マイン・ワイ
ゲゼルシャフト スフラウエンストラッセ 9

㉔ 代 理 人 弁理士 矢野 敏雄 外2名
最終頁に続く

明 細 書

1 発明の名称

有機ケイ素化合物含有の混合物、ならびに無
機材料の疎水性および抗微生物性防水加工法

2 特許請求の範囲

1. 有機ケイ素化合物含有の混合物において、

a) 一般式

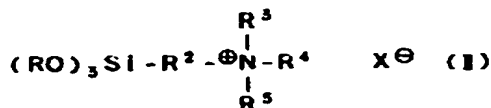


[式中、

RはC₁~₄-アルキル、殊にC₁、C₂-ア
ルキルを指し、


R¹はC₁~₁₈-アルキル、殊にC₃~₁₈-ア
ルキルを指す]のアルキルトリアルコキシ
シラン少なくとも一種、

b) 一般式



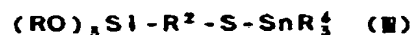
[式中、

R²はC₁~₃-アルキレン、

-CH₂-CH₂--CH₂-を指し、R³、R⁴、

R⁵は同じか異なつてC₁~₁₈-アルキルを
指し、

X⁻はCl⁻、Br⁻、NO₃⁻、I⁻、CH₃COO⁻を
指す]のカチオン性トリアルコキシシラン
および/または一般式



[式中、

R⁶はC₁~₄-アルキル、殊にn-ブチル、ア
リール殊にフェニルを指す]の有機ケイ素
化合物を、

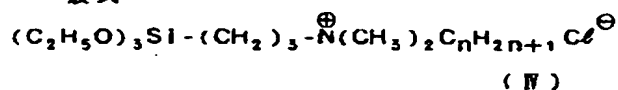
c) プロトン性もしくは非プロトン性溶剤ま
たは溶剤混合物中に溶解させて、あるいは場
合によつては乳化させて含有することを特徴
とする有機ケイ素化合物含有の混合物。

2. a) およびb)に記載の有機ケイ素化合物の
非混合物を含有する請求項1記載の混合物。

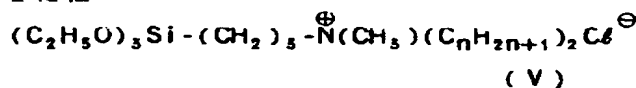
3. アルキルトリアルコキシシランおよび存在してよいその非縮合物を5~97重量%、式(I)および/または式(II)の化合物、および存在してよいそれらの非縮合物を2~20重量%、ならびに溶剤を1~93重量%含有する請求項1又は2記載の混合物。

4. 付加的に自体公知の縮合触媒を0.1~5.0重量%含有する請求項1から3までのいずれか1項記載の混合物。

5. 一般式



または



〔式中、nは8~18である〕のカチオン性トリアルコキシシランを含有する請求項1から4までのいずれか1項記載の混合物。

6. 請求項1から5までのいずれか1項記載の混合物を使用する、無機酸化物材料の疎水性

されている。

西ドイツ国特許出願公開第3031598号明細書からは抗微生物の性質を有するシリコネートアミン金属を乾燥非晶質の形で防水-または被覆材料、例えばアルキル樹脂に加えることが公知である。

特開R.59-80802(C. A. 101(15): 124890頁、1984)には、石壁の表面上でのかびの成長を制限する、トルエン中のトリエトキシメチルシランおよびチアベンダゾール混合物が記載されている。

発明が解決しようとする課題

本発明の課題は、無機酸化物の疎水性および抗微生物性防水加工に通ずる薬剤である。

課題を解決するための手段

本発明の対象は、

a) 一般式



RはC_{1~4}-アルキル、殊にC₁、C₂-アルキルを表わし、

および抗微生物性防水加工法。

7. 請求項1から5までのいずれか1項記載の混合物を使用する、砂岩、石壁、コンクリートまたはファッサードの外部装飾の防水加工法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は有機ケイ素化合物含有の混合物、ならびに疎水性および抗微生物性防水加工のための当該混合物の使用に関する。

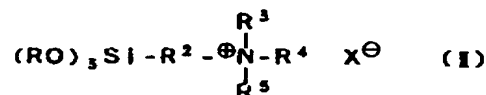
従来の技術

石壁を疎水化するためアルキルトリアルコキシシランを使用することは、久しく公知である(西ドイツ国特許第2029446号、欧州特許第0101816号)。

欧州特許第152852号明細書には、建築材料、さらには繊維製品または皮を微生物防止処理するために、例えば2-メチル-1,4-ナフトキノン、エタノールおよびプロピルトリメトキシシランを含有する混合物の使用が提案


R¹はC_{1~18}-アルキル、殊にC_{3~18}-アルキルを表わす)のアルキルトリアルコキシシラン少なくとも一種、

b) 一般式



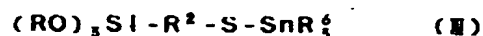
〔式中、

R²はC_{1~3}-アルキレン、

-CH₂-CH₂--CH₂-を表わし、R³、

R⁴、R⁵は同じか異なつてC_{1~18}-アルキルを表わし、

X[⊖]はCl[⊖]、Br[⊖]、NO₃[⊖]、I[⊖]、CH₃COO[⊖]を表わす)のカチオン性トリアルコキシシランおよび/または一般式



〔式中、

R⁶はC_{1~6}-アルキル、殊にn-ブチル、アリール殊にフェニルを表わす)の有機ケイ素化合物

物を、

c) プロトン性もしくは非プロトン性溶剤または溶剤混合物中に溶解させて、あるいは場合によつては乳化させて含有することを特徴とする有機ケイ素化合物含有の混合物である。

溶剤として、アルコール、殊にC-原子数1~3のアルコール、しかしC-原子数5~30のアルカンもしくはその混合物、例えばシエルゾル(Shellisol®)で市販されているものも通ずる。

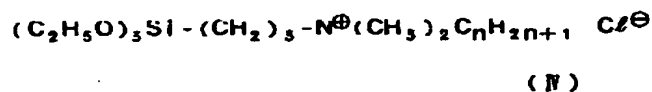
芳香族炭化水素も確かに適当ではあるが、環境への相容性に欠けるため有利とされない。

同様に水が、殊にアルコールとの混合物で使用され、その際その混合比を、有利には溶かすべき化合物の種類によつてそれぞれ溶液が生じるように調節する。

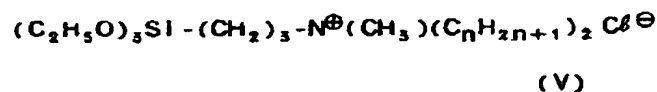
特に有利には、この場合例えば欧州特許第0054748号により水溶液の形で与えられるカチオン性有機ケイ素化合物を使用する。スズ含有の化合物は、IZV, Sib, Otd, Akad, Nauk,

0重量%, 殊に0.1~1.0重量%含有する。

カチオン性トリアルコキシシランとして、有利に一般式



および



〔式中、nは8~18である〕の化合物を使用する。

この種の化合物は抗微生物作用を有する。

3-(トリメトキシシリル)プロピルジメチルオクタデシル塩化アンモニウムを、例えばその性質のゆえにポリウレタンフォーム中で使用する(J. Cell. Plast. 21(5)332~7(C. A. 105(2):7525v, 1985))。

本発明のさらに別の対象は、無機酸化物を疎水性および抗微生物性防水加工するための、本

(3)

SSR, Ser. Khim. Nauk. 1977(1)128~134頁(C. A. 86(25):190126頁(1977))から公知である。

混合物は場合によつてはa)およびb)に記載の化合物の非縮合物も含有する。

アルコールの一部分が分解することによつて生じるオリゴマーは、オリゴマー生成のメカニズムと同様、当業者間で周知である。その存在は混合物の作用を損なうものではない。

本発明による混合物は、アルキルトリアルコキシシランおよび場合によつては存在する非縮合物を5~97重量%, 殊に10~40重量%, (I)および/または(II)の化合物および場合によつては存在するそれらの非縮合物を2~20重量%, 殊に5~15重量%, ならびに溶剤を1~93重量%, 殊に55~85重量%を含有する。

これらの化合物の他に、混合物は有利に自体公知の縮合触媒、例えばジブチルジラウリン酸スズまたはテトラブチルチタン酸塩を0.1~5

発明による混合物の使用である。

これに関しては、殊に石、石畳、コンクリートおよびファサードの外装装飾が挙げられる。

表面への混合物の塗布は、一般に周知の方法で、例えば浸漬、刷毛による塗布、塗り塗布、吹付または混合物に流動させる処理によつて行なわれる。一般には材料を吸収する程度に塗布する。通常、それは塗布するシランが約1分以上表面上に目に見えて残っていない、すなわち表面はその時間の間には十分湿つて見えることより見分けられる。

処理すべき表面は、この際乾燥していても湿つていてもよい。しかしながら、表面上にたまり水があつてはならない。表面が混合物を吸収し;それゆえに表面が例えばほこり、塩、塩溶液または油によつて、吸収作用が著しく低下されるほど汚されてはならないことだけが重要である。そのように汚された表面は、使用前に自体公知法できれいにしなければならない。

無機酸化物材料用のこのような疎水性、同時に

(4) 抗微生物性作用装置が始めて達成される。それは表面の被覆を形成するだけでなく、深部効果も表わす。

この点について意外にも、カチオン性有機ケイ素化合物の添加は量的には少量部であるにもかかわらず、疎水剤の浸透度を高め、かつ同時にこうして処理された材料の水の吸収を低下させる作用をする。

このことは意外にも置換基 $R^4(-C_{10}H_{21})$ を有するカチオン性化合物にあてはまる。それらの化合物は浸透度について逆のことが予期されていた。

同時に、一般式(1)のカチオン性化合物が溶解助剤として水/アルコール-混合物中でのアルキルトリアルコキシシランの溶解度を高めることが確認された。

実施例

本発明による混合物の作用を証明するために、一連の実験を引用する。

実験の実施：

ルジメチル-オクタデシル塩化アンモニウム

溶剤としてイソプロパノール、触媒としてn-ブチルチタン酸塩を使用する。濃度の記載は本明細書中の他の部分と同様、混合物の全量に対する重量%に相当する。



石の試験体(5×5×5cm; 材料: 石灰石)をまず数週間標準気候(23℃、相対湿度50%)で湿度について検査し、次いで重量を測定する。シラン-混合物200mlを400ml容のビーカーに入れ、それぞれ3つの試験体を30分間隔で2回、2分間完全に浸漬する。シラン化の後、石片を14日間室温に置く。水の吸収を測定するために、5cm上にある水柱を有する水浴にそれぞれ2個の試験体を入れ、10分後、30分後、60分後、2時間後、4時間後、8時間後および24時間後(T: 20℃)に重量を測定する。浸透した深さを測定するために、試験立方体をハンマーおよびのみで割り、かつインクで染色した水を吹付ける。

以下の化合物を使用する：

Si 103: プロピルトリメトキシシラン

Si 108: n-オクタルトリメトキシシラン

Si 118: n-オクタデシルトリメトキシシラン

Si 275: 3-(トリエトキシシリル)プロピ

シラン混合物	重量の増加分% (24時間水浴)	シランの浸透度(mm)
空試験(未処理)	10.27	—
Si 103:10%	0.11	1.5-2.5
Si 103:10%; Si 275:5%	1.01	2-4
Si 103:10%; Si 275:5% 触媒:0.5%	0.02	2-4
Si 108:10%		3-4
Si 108:10%; Si 275:5%	0.79	4-5
Si 108:10%; Si 275:5% 触媒:0.5	0.91	3-6
Si 118:10%	3.68	1-2
Si 118:10%; Si 275:5%	0.85	1.5-2.5
Si 118:10%; Si 275:5% 触媒:0.5%	0.77	1-2

代理人 弁理士 矢野敏雄



⑤Int. Cl. ⁵

庁内整理番号

B

ドイツ連邦共和国フランクフルト70・ダンネケル シュト
ラーセ 5